Série B
N° d'ordre 34
N° de Série 15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LUCAS
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Rennes

1re THÈSE. — Préparations, propriétés et étude infrarouge de sels complexes halogénés et oxyhalogénés des ions uranyle, diuranyle et triuranyle.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Mai 1964 devant la Commission d'examen.

MM. J. PRIGENT — *Président.*
R. ROHMER
P. HAGENMULLER
J. MEVEL
J. LANG — *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie IMPRIMEUR-ÉDITEUR
55, quai des Grands-Augustins
—
1964

Série B
N° d'ordre 34
N° de Série 15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LUCAS
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Rennes

1re **THÈSE.** — Préparations, propriétés et étude infrarouge de sels complexes halogénés et oxyhalogénés des ions uranyle, diuranyle et triuranyle.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Mai 1964 devant la Commission d'examen.

MM. J. PRIGENT *Président.*
R. ROHMER
P. HAGENMULLER
J. MÉVEL
J. LANG
Examinateurs.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie IMPRIMEUR-ÉDITEUR
55, quai des Grands-Augustins
1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

Doyen : M. BOCLE.
Assesseurs : MM. VILLERET, MAILLET.
Doyens honoraires : MM. BOUZAT, MILON, TRÉHIN, SCHMITT, LE MOAL, MARTIN.
Professeurs honoraires : MM. ANTOINE, BOUZAT, CONDUCHE, FREYMANN, ROHMER, TRÉHIN
Maîtres de Conférences honoraires : MM. MENEZ, GRILLET.

PROFESSEURS

Sciences Mathématiqnes

Mlle CHARPENTIER (M.).
M. MARTIN (Yves).
Mlle LIBERMANN (P.).
M. GLÆSER (G.).
M. GUÉRINDON (J.).
M. BOCLE.
Mlle DELAVAULT (H.).
M. BENZECRI (J.-P.).
M. RIGUET (J.).

Sciences Physiques

M. VACHER.
M. VIGNERON (L.).
M. LE BOT (J.).
M. MONOD-HERZEN (G.).
M. ROBIN (S.).
M. LE MONTAGNER (S.).
M. MEVEL (J.-Y.).
M. MEINNEL (J.).
Mme ROBIN-SALOMOND (S.).
Mme JOHANNIN-GILLES (A.).
M. SUZOR (F.).
M. BRUN (P.).
M. GALATRY (L.).
M. GÉNIN (R.).
Mme GÉNIN-GAUCHER (J.).
M. REGENSTREIF (E.).
M. PICARD (E.).

Sciences Chimiques

M. SALMON-LEGAGNEUR.
M. VÈNE (Jean).
M. LEVAS (E.).
M. PELTIER (D.).
M. VALLET (P.).
M. PRIGENT (J.).
M. FOUCAUD (A.).
M. LANG (Jean).
M. KERFANTO (M.).
M. CARRIE (R.).
M. GUÉRILLOT (Cl.).
M. TESTE (J.).
M. SAUMAGNE (P.).
M. WEIGEL.
M. DABARD.

Zoo, Biologie

M. POISSON (R.).
M. RICHARD (G.).
M. MAILLET (P.).
M. BOISTEL (J.).
M. ALLEGRET (P.).
M. RAZET (Pierre).
M. FOLLIOT (Roger).

Biologie Végétale

M. HAGÈNE.
M. NICOLLON DES ABBAYES.
M. VILLERET (S.).
Mlle GOAS (Marie).
M. CLAUSTRES (G.).
Mme MOREAU.

Sciences de la Terre

M. MILON (Y.).
Mlle RENAUD (Marie).
Mlle DURAND (S.).
M. PHILIPPOT (A.).

MAITRES DE CONFÉRENCES ET CHARGÉS DE COURS

M. MÉTIVIER (M.).
Mme BENZECRI-LEROY (F.).
M. QUERRE (J.).
M. BENABOU (J.).
M. GIORGIUUTI (Italo).
X....

Le Conseiller administratif des Services Universitaires : M. R. BOURDIGUEL.

UNIV. LEIDEN BIBL.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. PRIGENT

Respectueux hommage de ma profonde gratitude

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544722_0039

A MES PARENTS

Témoignage de ma reconnaissance

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale B de la Faculté des Sciences de Rennes sous la direction de M. le Professeur Prigent.

J'exprime ici ma profonde gratitude à mon Maître pour la bienveillante sollicitude dont il m'a constamment entouré et les conseils éclairés qu'il m'a prodigués. Qu'il reçoive ici l'hommage de ma très vive reconnaissance pour la formation qu'il m'a donnée.

Je me permets d'exprimer mes très respectueux remerciements à M. le Professeur Rohmer de la Faculté des Sciences de Strasbourg qui a accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Que M. le Professeur Hagenmuller, de la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui m'a apporté de constants encouragements, soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je remercie également MM. les Professeurs Mevel et Lang qui ont bien voulu me faire l'honneur de constituer mon jury de thèse.

Que toute l'équipe du Laboratoire trouve ici l'expression de ma profonde sympathie pour l'esprit de camaraderie dont elle a toujours fait preuve.

Revue de Chimie minérale,
t. 1, 1964, p. 479.

Préparations, propriétés et étude infrarouge de sels complexes halogénés et oxyhalogénés des ions uranyle, diuranyle et triuranyle (1)

par

Jacques LUCAS,

Laboratoire de Chimie minérale B,
Faculté des Sciences, Rennes.

INTRODUCTION.

1. Travaux antérieurs.

L'ion uranyle a une forte tendance à s'associer à de nombreux anions pour donner des complexes d'où dérivent des sels qui ont, presque toujours, été préparés par cristallisation de solutions aqueuses. Les équilibres entre divers complexes halogénés de l'uranyle ont été étudiés par plusieurs auteurs ([1], [2]). Récemment, J. Prigent et J. Padiou [3] ont mis en évidence, dans l'acétone et dans l'eau, l'existence de l'ion $UO_2Cl_4^{2-}$.

Le sel de potassium hydraté correspondant $K_2UO_2Cl_4, 2H_2O$ est connu depuis Peligot [4] et Berzelius [5]; les uranyle-tétrahalogénures alcalins ont été préparés systématiquement par Rimbach [6] et Sendtner [7]. Un mode de formation, par voie sèche, du sel anhydre $K_2UO_2Cl_4$ a été signalé par Aloy [8].

Ces sels complexes tétrahalogénés ont été longtemps considérés comme des sels doubles dans lesquels le groupement $UO_2X_4^{2-}$ n'était pas individualisé. Leurs propriétés chimiques n'ont fait l'objet que d'études succintes. Leur caractérisation par des méthodes physiques se résume aux travaux de Jones [9] qui étudie le spectre infrarouge du complexe $Cs_2UO_2Cl_4$ et à ceux de Dieke et Duncan [10] qui ont

(1) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Rennes pour l'obtention du grade de Docteur-ès sciences physiques.

publié les spectres de fluorescence et d'absorption dans le visible de $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$ et de $Cs_2UO_2Cl_4$.

Parmi les uranyle-oxyhalogénures alcalins, de formule générale $M_nUO_3X_n$, seul le fluoro-uranate $NaUO_3F$ est connu; sa préparation est due à Ippolitova et Kovba [11] qui observent une solution solide entre $NaUO_3F$ et $Na_2U_2O_7$. Aucun complexe $M_2UO_3X_2$, intermédiaire entre les uranyle-tétrahalogénures $M_2UO_2X_4$ et les uranates M_2UO_4, n'a été signalé.

La préparation et l'étude des uranates alcalins n'ont fait l'objet de recherches systématiques que depuis 1959 : Efremova et ses collaborateurs [12] ont étudié l'action du carbonate K_2CO_3 sur l'oxyde U_3O_8, en présence d'air; ils obtiennent ainsi les uranates K_2UO_4, $K_2U_2O_7$, $K_2U_3O_{10}$ et une solution solide $K_2U_3O_{10}$, nUO_3, avec n compris entre 0 et 3. Par voie humide, on ne peut isoler que le diuranate $K_2U_2O_7$.

Alors que les complexes de l'ion uranyle sont très nombreux, on ne connaissait aucun complexe soit de l'ion diuranyle $U_2O_5^{2+}$, soit de l'ion triuranyle $U_3O_8^{2+}$, qui existent [15] en solution, par suite de la condensation des ions UO_2^{2+} en fonction du pH.

2. **Méthodes de dosage.**

1° Dosage de l'uranium.

Les ions UO_2^{2+} sont précipités quantitativement de leur solution soit à l'état de diuranate d'ammonium, soit de peroxyde UO_4, $2H_2O$. Le précipité est séché puis calciné à 800°C; l'uranium est dosé par pesée de l'oxyde U_3O_8 obtenu.

Lorsque la solution à doser contient des cations alcalins, le traitement à l'ammoniaque conduit à une précipitation simultanée de diuranate d'ammonium et de diuranate de potassium qui n'est pas calcinable à l'état d'oxyde U_3O_8. Dans ce cas, nous utilisons la précipitation du peroxyde d'uranium par l'eau oxygénée; elle est quantitative à pH 2,5, en solution diluée.

2° Dosage des halogènes.

Les halogènes sont dosés pondéralement à l'état d'halogénures d'argent. Dans le cas des sels complexes halogénés, contenant à la fois du chlore et du brome, nous avons dosé les quantités respectives de ceux-ci par précipitation des halogénures d'argent puis traitement sous chlore du mélange à la fusion; la transformation en chlorure d'argent est presque quantitative : la précision est de l'ordre de 5 %.

3° Dosage du potassium.

Le potassium est dosé pondéralement sous forme d'halogénure de potassium. Par exemple, dans une solution qui contient les ions UO_2^{2+}, Cl^-

et K^+, nous précipitons d'abord le peroxyde UO_4, $2H_2O$; le filtrat, contenu dans un creuset de platine, est évaporé à sec au bain de sable puis le chlorure KCl est pesé. La précision de ce dosage du potassium est de l'ordre de 1 %.

4° Dosage des halogènes en cours de réaction.

Dans les réactions où se forment du chlore et du brome, ces gaz, entraînés par de l'azote, sont reçus dans une solution d'iodure de potassium à 10 %. L'iode déplacé est dosé par une solution titrée de thiosulfate.

3. Préparations des composés de départ.

1° Préparation d'oxydes d'uranium.

L'oxyde UO_3 amorphe est préparé à partir du peroxyde UO_4, $2H_2O$; celui-ci est précipité d'une solution de sel d'uranyle par H_2O_2 à 10 % puis traité à 400°C, sous oxygène et sous vide.

L'oxyde UO_3 orthorhombique est obtenu par chauffage sous oxygène à 400°C du nitrate d'uranyle.

L'oxyde U_3O_8 est obtenu par calcination à l'air de l'acétate d'uranyle.

2° Préparations d'halogénures d'uranyle.

a. Chlorures d'uranyle anhydres et hydratés.

Le chlorure trihydraté UO_2Cl_2, $3H_2O$ est préparé par cristallisation d'une solution chlorhydrique d'oxyde UO_3. Sa déshydratation sous vide à température ambiante, en présence de P_2O_5, conduit au monohydrate UO_2Cl_2, H_2O.

Le chlorure anhydre UO_2Cl_2 a été préparé selon les deux méthodes suivantes :

— le produit obtenu par l'action de CCl_4 sur UO_3 amorphe à 290°C, est traité par l'oxygène à 350°C [16]. Cette méthode donne un chlorure d'uranyle bien anhydre mais souvent souillé en surface d'oxyde U_3O_8;

— le monohydrate UO_2Cl_2, H_2O est traité, entre 300 et 400°C sous courant de gaz HCl entraînant du chlore [17]. Le rendement est quantitatif; le chlorure est très pur et bien anhydre.

b. Bromure d'uranyle monohydraté.

La préparation de ce composé n'ayant fait l'objet d'aucune publication, nous en donnerons la description complète. On dissout l'oxyde UO_3 dans l'acide bromhydrique concentré; la solution est laissée en présence de potasse solide, pendant plusieurs semaines, dans un dessiccateur sous vide. Les cristaux bruns qui précipitent, souillés d'acide HBr, sont

isolés par filtration puis, après broyage, remis en présence de potasse pendant plusieurs semaines. On obtient finalement une poudre jaune, homogène et très hygroscopique, de composition UO_2Br_2, H_2O.

Rappelons que tous les halogénures d'uranyle sont très hygroscopiques et que leur manipulation ne peut être effectuée qu'en atmosphère rigoureusement sèche.

4. **Appareillage et techniques.**

1° Réactions sous courant gazeux.

Le montage utilisé est représenté sur la figure 1.

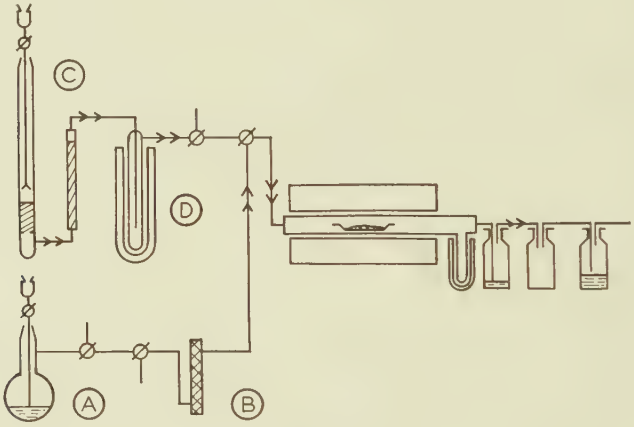


Fig. 1. — Dispositif utilisé dans les réactions sous courant de gaz HBr et HCl.

— Le gaz HCl est obtenu en faisant couler par un capillaire une solution d'acide chlorhydrique concentré dans de l'acide sulfurique concentré (A); le débit obtenu est très régulier. Le gaz est ensuite séché par passage dans un piège à P_2O_5(B).

— Le gaz HBr provient de l'action du brome sur le naphtalène (C); le débit de gaz est beaucoup plus régulier si l'on utilise du naphtalène fondu puis cassé en morceaux. Pour purifier le gaz HBr, souillé de vapeurs de brome, on le fait passer successivement dans deux pièges : l'un contient du naphtalène, l'autre est refroidi à — 60°C (D).

2° Réactions sous pression d'oxygène.

Le montage utilisé est représenté sur la figure 2.

Le produit à traiter est introduit dans un tube en verre pyrex, à parois épaisses, fermé à une extrémité; ce tube est soudé à un raccord en

verre (C), lui-même relié à une bouteille d'oxygène par l'intermédiaire d'un tube souple de cuivre (B). Un manomètre permet de contrôler la pression à l'intérieur du tube à réaction et une vanne « pression » à quatre directions (A) permet d'effectuer les opérations de mise sous pression et de purge du tube.

Après réaction, l'appareil est mis à la pression atmosphérique; le produit est isolé après ouverture du tube « à la perle ».

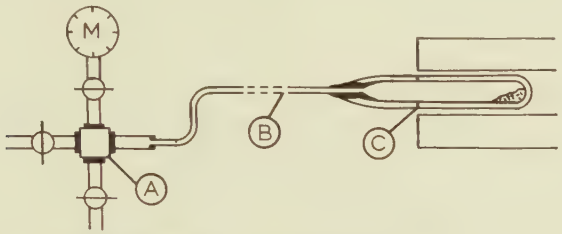


Fig. 2. — Appareil utilisé dans les réactions sous pression d'oxygène.

3° Manipulations en atmosphère sèche.

Les composés étudiés sont, dans la grande majorité des cas, très hygroscopiques, aussi toutes les manipulations sont-elles effectuées en boîte sèche : il s'agit d'une boîte à gants, étanche, construite en plexiglass, dans laquelle on réalise une circulation d'air sec par cyclage sur des desséchants (P_2O_5). Les manipulations effectuées sont :

— les échantillonnages pour spectres X et infrarouge;

— les pesées qui sont réalisées sur une balance à 0,5 mg placée dans la boîte sèche;

— l'introduction et l'isolement des composés avant et après réaction;

— les opérations de pastillage effectuées sous vide dans un moule Weber.

4° Hydratations contrôlées.

Les hydratations ont été réalisées sous tension de vapeur d'eau atmosphérique; le sel anhydre est placé dans un mortier et la prise de poids suivie sur une balance au 1/10 de milligramme. Dans tous les cas, la vitesse d'hydratation est fonction du broyage car l'hydrate formé protège le sel anhydre de départ : cette méthode simple nous a permis d'isoler plusieurs hydrates définis.

5° Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique.

L'appareil d'analyse thermique différentielle, fabriqué par Netszch, permet de travailler sous atmosphère contrôlée. La tête de mesure est

constituée de creusets en platine. Les couples, destinés à la mesure de $\Delta\theta$, sont en pallaplad (Pd, Pd-Pt).

Les courbes d'analyse thermogravimétrique ont été réalisées, dans le cas d'atmosphère non corrosive, sur une thermobalance Adamel; dans le cas d'atmosphère corrosive (chlore ou gaz HCl), nous avons utilisé soit une thermobalance à peson, à ressort de silice, type Mac Bain, équipée d'un autosuiveur de spot Sefram, soit une thermobalance D.A.M. dont le fléau était maintenu sous atmosphère inerte par l'utilisation d'un contre-courant d'azote.

I. — URANYLE-TÉTRAHALOGÉNURES, DIHALOGÉNO-URANATES ET MONOURANATE DE POTASSIUM.

Les complexes de formule générale $K_2UO_2X_4$ et $K_2UO_2OX_2$ — que nous dénommons dihalogéno-uranates — sont des composés de substitution de l'uranate K_2UO_4 qui apparaît alors comme un oxycomplexe de l'uranyle, de formule $K_2UO_2O_2$.

1. Les uranyle-tétrahalogénures de potassium.

Les uranyle-tétrahalogénures de potassium dihydratés étaient obtenus par cristallisation de solutions aqueuses. Nous avons isolé par cette méthode un uranyle dichlorure-dibromure de potassium [18]. De plus, nous avons mis au point la préparation par voie sèche des uranyle-tétrahalogénures anhydres.

1° L'URANYLE TÉTRACHLORURE DE POTASSIUM.

a. Préparation du dihydrate $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$.

L'halogénure $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$ est obtenu [4] par cristallisation d'une solution chlorhydrique d'oxyde UO_3 et de chlorure KCl, pris dans les proportions stœchiométriques. On opère par évaporation au bain de sable jusqu'à siccité. Le composé est purifié sous vide en présence de potasse solide. Le dihydrate est jaune vert fluorescent.

b. Préparation du sel anhydre $K_2UO_2Cl_4$.

Aloy [8] signale un mode de formation de ce sel par passage de vapeurs de UO_2Cl_2 sur KCl. On peut encore l'obtenir à partir du dihydrate qui, traité à 150°C sous courant d'azote, perd facilement son eau de cristallisation.

Nous préparons quantitativement $K_2UO_2Cl_4$ par les deux méthodes suivantes :

— Fusion d'un mélange stœchiométrique des chlorures KCl et UO_2Cl_2 anhydres, intimement broyés :

$$2\,KCl + UO_2Cl_2 \xrightarrow{280^\circ C} K_2UO_2Cl_4.$$

La réaction est totale comme l'indique l'étude des spectres de diffraction X et d'absorption infrarouge. Les manipulations sont effectuées en atmosphère rigoureusement sèche. Une hydratation même partielle de UO_2Cl_2 diminue les rendements par suite de la formation d'HCl et d'U_3O_8.

— Attaque de l'uranate K_2UO_4 par le gaz HCl, selon

$$K_2UO_4 + 4HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + 2H_2O.$$

La réaction est rapide et totale à 250°C; la vapeur d'eau est entraînée par le courant de gaz HCl dans un piège à P_2O_5. Le sel obtenu est très pur; sa formule est déterminée par l'augmentation de poids en cours de réaction et par l'analyse chimique qui donne un rapport $Cl/U = 4 \pm 0{,}01$.

2° L'uranyle tétrabromure de potassium.

a. Préparation du dihydrate $K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$.

Le sel $K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$ est obtenu par cristallisation d'une solution aqueuse de bromure d'uranyle et de bromure de potassium. La meilleure méthode consiste à dissoudre dans l'acide HBr concentré de l'oxyde UO_3 et du sel KBr dans les proportions $KBr/UO_3 = 1$. Pour les proportions stœchiométriques $KBr/UO_3 = 2$, la préparation conduirait à un sel complexe souillé de KBr. La solution est évaporée par chauffage et le dihydrate précipite au sein d'une liqueur sirupeuse. La séparation s'effectue sur verre fritté, en alternant filtration sous vide et filtration sous pression d'azote sec. Le sel est débarrassé ensuite de l'acide HBr résiduel par traitement sous vide en présence de potasse solide; on obtient ainsi des cristaux jaunes de formule $K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$.

b. Préparation du sel anhydre $K_2UO_2Br_4$.

Dans la littérature [19], on signale que le dihydrate se décompose par chauffage avec départ de gaz HBr. Cependant, sa déshydratation totale peut s'effectuer sans destruction du complexe : le dihydrate est traité d'abord, sous courant d'azote, à température lentement croissante puis ensuite maintenu à 120°C pendant plusieurs heures.

3° L'uranyle dichlorure-dibromure de potassium.

a. Préparation du dihydrate $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$.

L'évaporation à sec d'une solution chlorhydrique à 20 %, contenant 2KBr pour 1 UO_3, conduit à des cristaux qu'on homogénéise par agitation jusqu'à élimination totale du gaz HCl; on obtient un sel jaune

de formule $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$ comme le montrent les résultats analytiques :

$$\frac{Cl + Br}{U} = 4 \pm 0{,}04; \qquad Cl/Br = 1 \pm 0{,}1.$$

L'eau de cristallisation est dosée par différence (dp_{th} : 0,58 %; dp_{exp} : 0,61 %) et également par déshydratation du dihydrate.

b. Préparation de $K_2UO_2Cl_2Br_2$ *anhydre.*

Il s'obtient par les trois méthodes suivantes :

— la déshydratation du dihydrate : elle est réalisée à 150°C sous courant d'azote et l'eau formée est reçue dans un tube taré à anhydride phosphorique;

— la synthèse directe : un mélange de chlorure d'uranyle et de bromure de potassium, de proportion 2 KBr pour 1 UO_2Cl_2, est broyé puis pastillé en atmosphère rigoureusement sèche; le mélange fond vers 300°C; l'étude des spectres X et infrarouge montre que la réaction est alors totale :

$$UO_2Cl_2 + 2KBr \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2;$$

— l'attaque chlorhydrique du dibromo-uranate $K_2UO_3Br_2$: ce composé, provenant lui-même de l'action de l'oxygène sur l'uranyle tétrabromure, est soumis à l'action du gaz HCl à 290°C :

$$K_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O.$$

De ces trois méthodes, la première est la plus simple et la plus rapide.

c. Mode de formation de $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$.

Cet hydrate se forme par le pastillage sous vide à température ambiante de mélanges intimes de UO_2Cl_2 hydraté et de KBr. Les pesées sont effectuées en boîte sèche; la pression de pastillage est de 250 kg/cm².

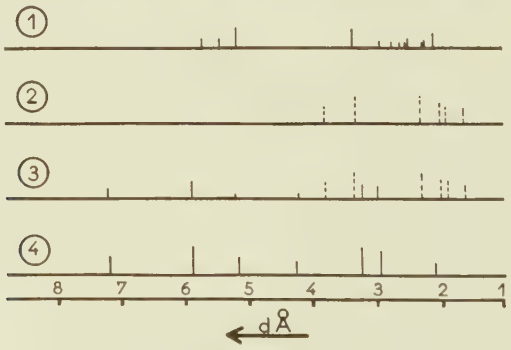


Fig. 3. — Diagrammes Debye-Scherrer :

1. UO_2Cl_2, $3H_2O$;
2. KBr;
3. UO_2Cl_2, $3H_2O$ + 10KBr (pastillé sous 250 kg/cm²);
4. $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$.

Des échantillons de diverses compositions ont été analysés par diffraction X. Les résultats les plus intéressants sont obtenus pour de faibles proportions en chlorure d'uranyle : c'est ainsi qu'une pastille formée de 1 UO_2Cl_2, $3H_2O$ pour 10 KBr présente, outre les raies de KBr, les cinq raies les plus intenses de $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$ (*fig.* 3). Par contre, on n'observe aucune raie du chlorure d'uranyle qui s'est donc entièrement combiné sous l'effet de la pression pour donner le sel complexe dihydraté :

$$UO_2Cl_2, 3H_2O + x\,KBr \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2, 2H_2O + (x-2)\,KBr.$$

Des conclusions identiques sont tirées de l'examen des spectres infrarouges (*fig.* 4) : le chlorure UO_2Cl_2, $3H_2O$ présente une forte bande d'absorption à 950 cm^{-1}; après pastillage dans KBr, elle est décalée à 905 cm^{-1}, valeur qui caractérise l'hydrate $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$.

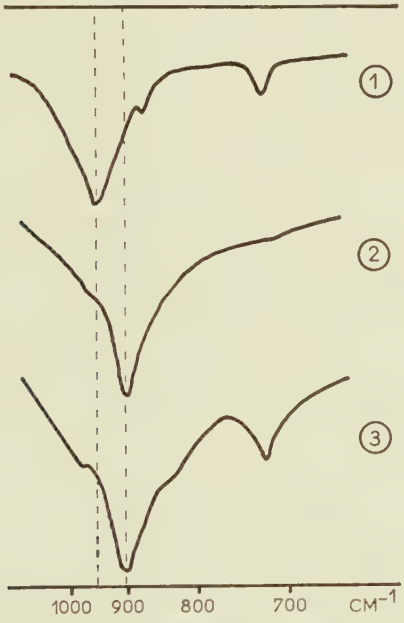


Fig. 4. — Spectres infrarouges de :
1. UO_2Cl_2, $3H_2O$ (technique Nujol);
2. UO_2Cl_2, $3H_2O$ (pastillage dans KBr);
3. $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$ (technique Nujol).

4° Propriétés des uranyle-tétrahalogénures de potassium.

Les trois sels anhydres ont des températures de fusion voisines de 290 ± 10°C. Ils s'hydratent à l'air jusqu'à poids constant s'ils sont

fréquemment broyés; on obtient alors les dihydrates $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$, $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$ et $K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$.

Le chlore déplace le brome des deux sels complexes bromés suivant les réactions complètes :

$$K_2UO_2Cl_2Br_2 + Cl_2 \xrightarrow{240^\circ C} K_2UO_2Cl_4 + Br_2,$$

$$K_2UO_2Br_4 + 2Cl_2 \xrightarrow{220^\circ C} K_2UO_2Cl_4 + Br_2,$$

L'analyse thermogravimétrique (*fig.* 5) de la deuxième réaction qui est très rapide n'a pas permis de mettre en évidence le complexe intermédiaire $K_2UO_2Cl_2Br_2$.

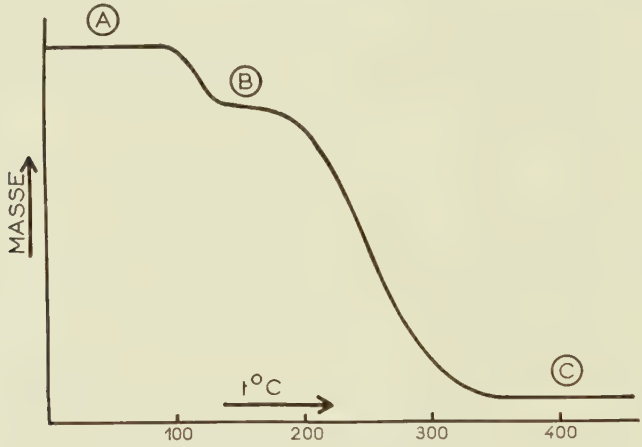


Fig. 5. — Courbe thermogravimétrique de la réaction $Cl_2 + K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$; $v = 60°/h$.
A. $K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$; B. $K_2UO_2Br_4$; C. $K_2UO_2Cl_4$.

L'oxygène réagit avec les deux complexes $K_2UO_2Cl_2Br_2$ et $K_2UO_2Br_4$ pour conduire respectivement aux dihalogéno-uranates $K_2UO_2Cl_2$ et $K_2UO_2Br_2$. Ces réactions intéressantes seront étudiées plus loin.

Sous courant d'oxygène, l'uranyle tétrachlorure se décompose dès 500°C avec lent départ de chlore; la réaction est totale à 900°C. Nous la réalisons dans un tube en silice : on observe la sublimation de KCl qui vient se condenser sur les parois froides. Le chlore est reçu dans une solution d'iodure de potassium et le KCl dosé après dissolution. Le solide restant est du diuranate de potassium qui a été caractérisé par son spectre X. La réaction s'écrit donc :

$$2K_2UO_2Cl_4 + 3/2\,O_2 \rightarrow K_2U_2O_7 + 2KCl + 3Cl_2.$$

Les spectres X, caractéristiques de ces uranyle-tétrahalogénures, sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

$K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$.	$K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$.	$K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$.	
d(Å).	d(Å).	d(Å).	I.
6,92	7,26	7,44	F
5,71	5,86	6,00	TF
5,01	5,17	5,24	f+
4,14	4,24	4,37	f
3,20	3,24	3,29	TF
2,86	2,89	2,93	F
2,07	2,12	2,16	f+
$K_2UO_2Cl_4$.	$K_2UO_2Cl_2Br_2$.	$K_2UO_2Br_4$,	
d(Å).	d(Å).	d(Å).	I.
6,54	6,54	6,84	F
5,35	5,35	5,56	f
4,53	4,53	4,68	TF
3,75	3,81	3,87	f+
3,24	3,24	3,04	f+
2,93	2,93	2,76	f+
2,64	2,64	2,31	F
2,28	2,30	2,00	F

2. Les dihalogéno-uranates de potassium. Étude comparée des acides dihalogéno-uraniques et des dihalogéno-uranates.

1° PRÉPARATION DU DICHLORO-URANATE DE POTASSIUM.

a. A partir de $K_2UO_2Cl_2Br_2$.

L'uranyle dichlorure-dibromure est chauffé lentement sous courant d'oxygène sec. La réaction est suivie par dosage continu du brome déplacé, dont les vapeurs sont reçues dans une solution d'iodure de potassium.

$$K_2UO_2Cl_2Br_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow K_2UO_3Cl_2 + Br_2.$$

Le rendement quantitatif n'est obtenu qu'à la condition d'éviter toute fusion en cours de réaction. Ainsi, la transformation de 1 g du sel complexe (F 290°C) nécessite d'abord le maintien de la température à 250°C pendant 8 h — le cinquième du sel est attaqué — puis la température peut être élevée progressivement à 350°C. La réaction est alors rapide et totale après 1 h de chauffage.

Résultats analytiques (moyenne sur trois expériences) :

— variation de poids en cours de réaction : dp_{th}, 24,8 %; dp_{tr}, 24,5 %;
— brome déplacé en millimoles : théorique, 1,63; trouvé, 1,67;
— dosage du dichloro-uranate : Cl/U = 1,98.

b. A partir du chlorure d'uranyle monohydraté.

La potasse anhydre réagit à température ambiante sur l'hydrate UO_2Cl_2, H_2O; ces composés sont pesés puis finement broyés en boîte sèche et le mélange se fait dans les proportions de 2KOH pour 1UO_2Cl_2, H_2O; la réaction est immédiate et exothermique :

$$2KOH + UO_2Cl_2, H_2O \rightarrow K_2UO_2Cl_2 + 2H_2O.$$

L'eau formée s'élimine par l'élévation de température et du fait de la présence de déshydratant (P_2O_5). Le produit obtenu est jaune orangé et présente les caractères analytiques de $K_2UO_2Cl_2$; son spectre X indique toutefois la présence de traces de KCl.

c. Par synthèse $UO_3 + 2KCl$.

La combinaison se fait sous une pression d'oxygène de 15 kg/cm², à 500°C. Le produit obtenu présente le même spectre X (tableau II) que ceux provenant des préparations *a* et *b*. Nous nommons cette phase α.

Tableau II.

$K_2(UO_2O)Cl_2$ (α).

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
8,52.....	f	3,48.....	F	2,22.....	f
6,84.....	f	3,12.....	f	2,05.....	F
6,03.....	F	2,89.....	F−	1,99.....	f+
4,18.....	f	2,61.....	f	1,47.....	f+
3,69.....	f+	2,37.....	f		

$K_2(UO_2O)Br_2$ (β).

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
6,36.....	TF	2,38.....	f+	1,69.....	f
4,40.....	f−	2,31.....	f−	1,63.....	f
3,70.....	f	2,26.....	f+	1,56.....	f
3,40.....	f+	2,05.....	f+	1,52.....	f
3,26.....	f−	1,95.....	f	1,47.....	f+
3,00.....	TF	1,89.....	f+	1,40.....	f−
2,96.....	f−	1,77.....	f	1,34.....	f
2,51.....	f−	1,71.....	f	1,31.....	F

$K_2(UO_2Br_2)O$ (γ).

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
7,36.....	F	3,42.....	F	2,54.....	f
6,55.....	f	3,07.....	f	2,42.....	f
5,90.....	f+	2,92.....	f	2,28.....	f

2° Préparation du dibromo-uranate de potassium.

Les méthodes de préparation *a* et *b* sont analogues aux précédentes. La synthèse $UO_3 + 2KBr$ n'est pas réalisable par suite de départ de brome. L'action du gaz HBr sur K_2UO_4 permet — contrairement à celle d'HCl — d'isoler intermédiairement un dihalogéno-uranate.

a. A partir de $K_2UO_2Br_4$.

L'uranyle tétrabromure est chauffé sous courant d'oxygène. Pour éviter la fusion du sel complexe, la température est d'abord maintenue plusieurs heures à 270°C puis élevée lentement jusqu'à 350°C; la réaction est alors rapide :

$$K_2UO_2Br_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow K_2UO_3Br_2 + Br_2.$$

Dès 370°C, le dibromo-uranate réagit lui-même avec l'oxygène et l'on observe un nouveau départ de brome.

Résultats analytiques (moyenne sur trois expériences) :

— variation de poids en cours de réaction : dp_{th}, 21,5 %; dp_{tr}, 21,8 %;
— brome déplacé en millimoles : théorique, 1,62; trouvé, 1,60;
— dosage du dibromo-uranate : Br/U = 2,01.

b. A partir du bromure d'uranyle monohydraté.

La potasse anhydre et le bromure d'uranyle monohydraté se combinent vivement à température ambiante selon

$$2KOH + UO_2Br_2, H_2O \rightarrow K_2UO_3Br_2 + 2H_2O.$$

Le spectre X, caractéristique du dibromo-uranate, indique la présence de traces de KBr.

c. Action du gaz HBr *sur* K_2UO_4.

Le gaz HBr réagit entre 200 et 250°C sur l'uranate K_2UO_4, préparé par voie sèche, selon la réaction très rapide :

$$K_2UO_4 + 2HBr \rightarrow K_2UO_3Br_2 + H_2O.$$

Le composé $K_2UO_3Br_2$ ainsi obtenu est une variété γ du dibromo-uranate dont les préparations *a* et *b* donnent la variété β : les spectres X de ces deux formes (tableau II) sont totalement différents; la variété γ présente une bande infrarouge à 920 cm^{-1} et la variété β à 850 cm^{-1}. Le sel $K_2UO_3Br_2$ (γ), traité sous oxygène à 350°C, se transforme avec une importante libération de KBr en la variété β.

3° Étude comparée des dihalogéno-uranates et des acides dihalogéno-uraniques.

Les hydrates UO_2X_2, H_2O (X = Cl ou Br) peuvent être considérés comme des « acides halogéno-uraniques » $H_2UO_3X_2$ dont les halogéno-uranates seraient les sels [20].

a. Les hydrates UO_2X_2, H_2O se décomposent en libérant du gaz HX, ce qui montre que la molécule H_2O y est de constitution et non d'hydratation.

b. L'action de la potasse solide sur ces hydrates conduit aux sels $K_2UO_3X_2$. Pour confirmer le caractère acide de ces hydrates, nous les avons soumis à l'action du gaz NH_3 [21]. La réaction est exothermique à température ambiante et se schématise :

$$H_2UO_3X_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2UO_3X_2.$$

L'ion ammonium NH_4^+ est caractérisé par son spectre infrarouge.

c. Action de HCl.

Le gaz chlorhydrique attaque les halogéno-uranates selon les schémas

$$K_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O,$$
$$K_2UO_3Cl_2 + 2HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + H_2O,$$

avec substitution d'un atome d'oxygène par deux atomes de chlore.

Par analogie, nous pensons que l'action de HCl sur les acides correspondants se schématiserait :

$$\begin{cases} H_2UO_3Cl_2 + 2HCl \rightarrow (H_2UO_2Cl_4) + H_2O. \\ (H_2UO_2Cl_4) \rightarrow UO_2Cl_2 + 2HCl; \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow (H_2UO_2Cl_2Br_2) + H_2O, \\ (H_2UO_2Cl_2Br_2) \rightarrow UO_2Br_2 + 2HCl. \end{cases}$$

Les acides intermédiaires n'ont pas été isolés mais leur existence transitoire permet d'expliquer ces « déshydratations ». Nous avons ainsi pu préparer le sel anhydre UO_2Br_2 qu'il était impossible d'obtenir pur ([22], [23]). Le gaz HCl, entraînant par barbotage les vapeurs de brome, réagit sur UO_2Br_2, H_2O à la température de $240 \pm 1°C$. Le composé anhydre est rouge brique, très hygroscopique et entièrement soluble dans l'eau; sa pureté dépasse 99 %. Son spectre X caractéristique est très voisin de celui de UO_2Cl_2; son spectre infrarouge, qui présente une grande analogie avec celui de UO_2Cl_2, est composé de trois bandes intenses à 945, 805 et 755 cm^{-1}.

d. Action de l'oxygène.

Les halogéno-uranates ont été traités sous courant d'oxygène, dans un tube en silice. $K_2UO_3Cl_2$ réagit dès 500°C et $K_2UO_3Br_2$ dès 370°C. Les réactions sont totales et quantitatives à 800°C, grâce à la sublimation des halogénures alcalins :

$$4\,K_2UO_3Cl_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow K_2U_4O_{13} + Cl_2 + 6\,KCl,$$
$$2\,K_2UO_3Br_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow K_2U_2O_7 + Br_2 + 2\,KBr.$$

Dans ces conditions, les deux uranates obtenus sont purs; ils ont été dosés après dissolution dans HCl dilué. Le tétrauranate, de couleur rouge, est bien cristallisé.

Les acides halogéno-uraniques réagissent également avec l'oxygène : ainsi, UO_2Cl_2, H_2O conduit, au-dessus de 400°C, à la formation d'oxyde U_3O_8, avec départ des gaz H_2O, Cl_2 et HCl. Par contre, UO_2Br_2, H_2O conduit, dès 300°C, à une variété microcristalline d'oxyde UO_3, brun rouge, soluble dans les acides dilués. La réaction peut s'expliquer par la formation intermédiaire « d'acide uranique » H_2UO_4 (ou UO_3, H_2O) :

$$H_2UO_3Br_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow (H_2UO_4) + Br_2,$$
$$(H_2UO_4) \rightarrow UO_3 + H_2O.$$

Le départ d'eau est du reste concomitant avec le départ de Br_2.

3. Le monouranate de potassium.

L'uranate K_2UO_4 doit être considéré comme un oxyde double formé d'ions K^+ et UO_2^{2+}; sa formule s'écrit $K_2UO_2(O_2)$ et il apparaît comme un oxycomplexe de l'ion uranyle.

Les préparations du monouranate de potassium signalées dans la littérature sont déjà anciennes ([24], [25]) et conduisent, comme nous l'avons constaté, à un composé impur, souvent souillé de produits halogénés. L'étude systématique du binaire K_2O-UO_3 a été entreprise en 1958 par Efremova [12] qui obtient le monouranate par chauffage à l'air du mélange $3K_2CO_3 + U_3O_8$. La courbe d'analyse thermique différentielle ne présente que deux pics attribués, le premier à la formation de $K_2U_2O_7$, le second à la fusion de K_2CO_3 en excès; par contre, on n'observe pas la combinaison $K_2U_2O_7 + K_2CO_3$, par suite de la cinétique trop lente de cette réaction.

Nous préparons le monouranate par chauffage du mélange stœchiométrique $K_2CO_3 + K_2U_2O_7$; le diuranate provient de la précipitation d'une solution de nitrate d'uranyle par la potasse : il est pulvérulent et particulièrement réactif.

L'analyse thermogravimétrique de la réaction à l'air ou sous CO_2 (*fig.* 6) montre qu'elle s'effectue avec départ de 1 CO_2 pour 1 K_2CO_3 à 800°C. On obtient une réaction totale entre les solides en présence et un composé bien cristallisé par traitement à 900°C pendant 60 h.

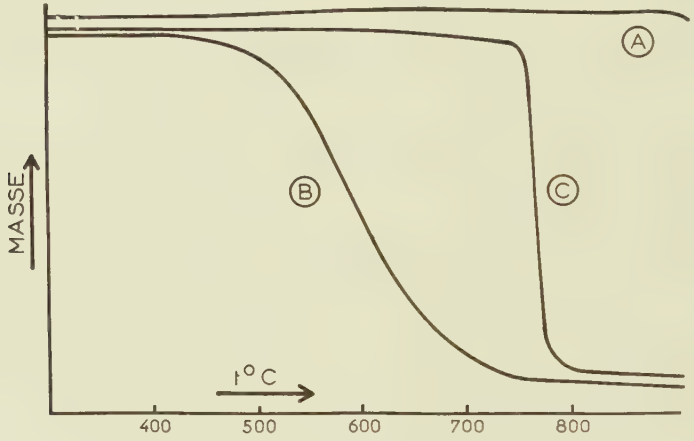


Fig. 6. — Courbes thermogravimétriques de :

A. K_3CO_2;
B. $K_2U_2O_7 + K_2CO_3$ (à l'air);
C. $K_2U_2O_7 + K_2CO_3$ (sous CO_2).

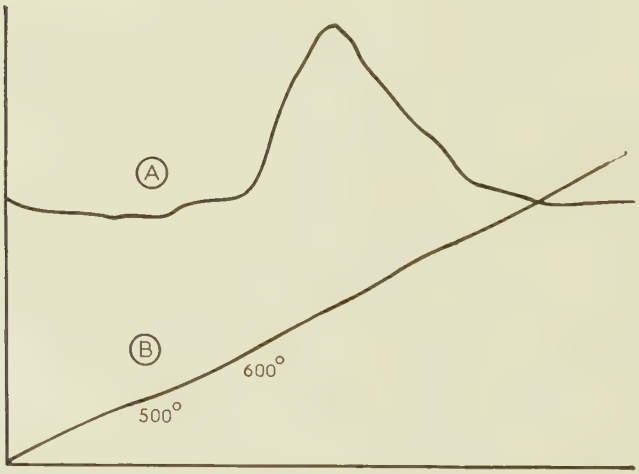


Fig. 7. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la réaction $K_2U_2O_7 + K_2CO_3$.

A. $\Delta\theta$: f (temps);
B. θ : f (temps); $v = 1200°/h$.

La courbe d'analyse thermique différentielle (*fig.* 7) présente un seul pic qui est dû à la réaction exothermique entre le diuranate et le carbonate : le diuranate de voie humide est donc beaucoup plus réactif que le diuranate de voie sèche qu'utilisait en fait Efremova.

II. — DIURANYLE-TÉTRAHALOGÉNURES, DIHALOGÉNO-DIURANATES ET DIURANATE DE POTASSIUM.

L'existence de l'ion diuranyle $U_2O_5^{2+}$, en solution aqueuse, a été signalée par plusieurs auteurs [15]; dans l'état solide, aucun sel simple ou complexe de cet ion n'était connu. Nous avons préparé à partir du diuranate qui peut être considéré comme un oxycomplexe de l'ion diuranyle, de formule $K_2U_2O_5O_2$, les diuranyle-halogénures $K_2U_2O_5X_4$ et les dihalogéno-diuranates $K_2U_2O_5OX_2$.

1. Les diuranyle-tétrahalogénures de potassium.

1° Le diuranyle tétrachlorure de potassium.

Le sel $K_2U_2O_5Cl_4$ est préparé par action du gaz HCl sur le diuranate de potassium $K_2U_2O_7$, obtenu soit par voie sèche, soit par voie humide [27]. La réaction qui se schématise :

$$K_2U_2O_7 + 4\,HCl \rightarrow K_2U_2O_5Cl_4 + 2\,H_2O,$$

débute vers 240°C et n'est totale qu'après 24 h de chauffage à cette température.

Résultats analytiques (moyenne sur trois expériences) :

— variation de poids en cours de réaction : dp_{th} 14,14 %; dp_{tr} 13,8 %;
— dosage du diuranyle tétrahalogénure : Cl/U = 2,01.

Le sel obtenu est orangé clair, hygroscopique et soluble dans l'eau sans variation de pH : sa solution est jaune paille et très absorbante dans le visible; le maximum d'absorption (*fig.* 8) qui se situe à 4 250 Å caractérise, d'après Sutton [26], les ions $U_2O_5^{2+}$. Si nous ajoutons à cette solution une goutte d'acide perchlorique, elle devient jaune très clair et présente un maximum d'absorption à 4150 Å, caractérisant l'ion UO_2^{2+}. Ceci montre le passage des ions $U_2O_5^{2+}$ aux ions UO_2^{2+}, selon

$$U_2O_5^{2+} + 2\,H^+ \rightarrow 2\,UO_2^{2+} + H_2O.$$

L'ion $U_2O_5^{2+}$ existe certainement en solution aqueuse sous forme hydratée :

$(U_2O_5, H_2O)^{2+}$ ou mieux $\left|UO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}UO_2\right|^{2+}$ soit $2\,UO_2(OH)^+$ [28].

Par contre, le sel $K_2U_2O_5Cl_4$ comporterait l'ion $U_2O_5^{2+}$ anhydre, constitué par deux ions UO_2^{2+}, réunis par un pont oxygène.

Ce sel s'hydrate à l'air jusqu'à poids constant pour conduire au tétrahydrate $K_2U_2O_5Cl_4$, $4H_2O$, de couleur jaune paille comme sa solution, ce qui tend à prouver l'existence de l'ion diuranyle hydraté dans l'état solide.

Fig. 8.

A. Spectre d'absorption de la solution aqueuse de $K_2U_2O_5Cl_4$;
B. Spectre d'absorption de la même solution + $HClO_4$ concentré (1/20 cm³).

L'hydratation est lente; elle exige de fréquents broyages et n'est totale qu'en 15 h pour 600 mg de produit.

— Nombre de moles H_2O d'hydratation : théorique, 4; trouvé, 3,98.

On retourne, par traitement du tétrahydrate sous courant d'azote vers 200°C, au composé anhydre. Celui-ci, traité vers 400-500°C, sous azote, noircit et commence à se décomposer; à 900°C, la destruction est totale : il y a formation de chlore, de chlorure de potassium et d'un mélange d'oxydes d'uranium. On n'observe à aucun moment ni fusion, ni formation d'uranyle tétrachlorure.

2° Le diuranyle dichlorure-dibromure de potassium.

L'action du chlore sur le diuranyle tétrabromure de potassium a été étudiée par thermogravimétrie : la courbe (*fig.* 9) présente deux paliers; le premier correspond à la substitution de deux atomes de brome par deux atomes de chlore selon

$$K_2U_2O_5Br_4 + Cl_2 \xrightarrow{180°C} K_2U_2O_5Cl_2Br_2 + Br_2$$

et le second à la réaction

$$K_2U_2O_5Cl_2Br_2 + Cl_2 \xrightarrow{300°C} K_2U_2O_5Cl_4 + Br_2.$$

Le diuranyle tétrachlorure ainsi obtenu est bien cristallisé comme le montre son spectre X.

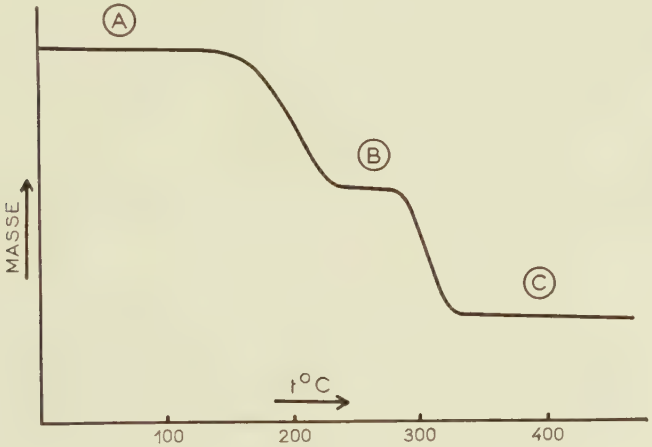


Fig. 9. — Courbe d'analyse thermogravimétrique de la réaction $Cl_2 + K_2U_2O_5Br_4$; $v = 120°/h$.
A. $K_2U_2O_5Br_4$; B. $K_2U_2O_5Cl_2Br_2$; C. $K_2U_2O_5Cl_4$.

Le sel mixte $K_2U_2O_5Cl_2Br_2$ est jaune pâle et très hygroscopique; sa solution aqueuse présente les mêmes caractéristiques que son homologue $K_2U_2O_5Cl_4$.

Le dosage des halogènes, dans le sel mixte, est plus précis par cette analyse thermogravimétrique (1 %) que par la précipitation et le traitement des halogénures d'argent (5 %).

3° Le diuranyle tétrabromure de potassium.

Le gaz HBr réagit sur le diuranate $K_2U_2O_7$ dont le mode de préparation joue un rôle fondamental quant à la nature des produits obtenus.

Ainsi, le diuranate de voie sèche (v. s.) conduit, à 250°C, à $K_2U_2O_5OBr_2$ tandis que le diuranate de voie humide (v. h.) est seul assez réactif pour permettre, dès 200°C, la substitution de quatre atomes de brome à deux atomes d'oxygène :

$$K_2U_2O_7\,(v.h.) + 4\,HBr \rightarrow K_2U_2O_5Br_4 + 2\,H_2O.$$

L'eau formée est constamment entraînée par le courant de gaz HBr et retenue dans un piège à acide sulfurique concentré. La température réactionnelle est suffisamment basse pour que le gaz HBr n'agisse pas comme réducteur. Enfin, si le diuranate n'est pas parfaitement anhydre, on observe une réaction dès la température ambiante mais elle conduit à un mélange hétérogène.

Le diuranyle tétrabromure de potassium est jaune pâle et extrêmement hygroscopique; sa solution aqueuse présente les mêmes caractéristiques que ses deux homologues.

Résultats analytiques (moyenne sur trois expériences) :

— variation de poids en cours de réaction : dp_{th}, 43,1 %; dp_{tr}, 42,8 %;

— dosage du sel : Br/U = 2,01.

Le sel $K_2U_2O_5Br_4$ réagit avec le chlore (chap. II, § 1, 2°) et aussi avec l'oxygène; on obtient, comme nous le verrons (chap. II, § 2, 2°), $K_2U_2O_5OBr_2$ puis $K_2U_2O_7$.

Remarques. — *a.* Contrairement à $K_2U_2O_5Cl_4$, les deux uranyle-halogénures $K_2U_2O_5Cl_2Br_2$ et $K_2U_2O_5Br_4$ ne s'hydratent pas à l'air pour donner des hydrates définis mais deviennent déliquescents. Nous n'avons pas étudié l'hydratation sous plus faible tension de vapeur d'eau.

b. Les spectres X des sels $K_2U_2O_5X_4$ anhydres, sont donnés dans le tableau III; celui de $K_2U_2O_5Cl_4$, $4H_2O$ est donné dans le tableau VI.

Tableau III.

$K_2U_2O_5Cl_4$.

d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
8,83.....	f—	5,80.....	F	3,42.....	f
7,68.....	f	4,17.....	f	3,13.....	f
7,22.....	F	3,82.....	f	2,85.....	f
6,21.....	F				

$K_2U_2O_5Br_4$.

d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
8,62.....	f	5,00.....	f	3,78.....	F
6,80.....	F	4,66.....	F	3,18.....	f
6,55.....	F	4,32.....	F	3,00.....	F
5,62.....	f				

$K_2U_2O_5Cl_2Br_2$.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
8,62	f	4,60	F	3,18	f+
7,00	F	4,22	f	3,00	f
6,55	F	3,86	F	2,85	f
5,80	f	3,78	F	2,69	f
5,00	F	3,45	f		

Tableau IV.

$K_2(U_2O_5O)Cl_2$ (α).

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
8,52	f	3,69	f+	2,37	F
6,84	f	3,48	F	2,05	F
6,03	F	2,89	F	1,55	f+
4,18	f	2,61	f	1,47	f+

$K_2(U_2O_5O)Cl_2$ (β).

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
6,36	TF	2,26	f+	1,71	f
3,70	f	2,05	f+	1,69	f
3,40	f+	1,95	f	1,52	f
3,00	TF	1,77	f	1,31	F
2,38	f+				

2. **Les dihalogéno-diuranates de potassium.**

Ces composés ont la formule générale $K_2U_2O_5OX_2$. Les préparations et les propriétés chimiques mettent en évidence la présence du groupement diuranyle. Une notation plus simple — KUO_3X — les assimilerait à tort, comme nous le montrons, à des complexes de l'ion uranyle.

1° Le dichloro-diuranate de potassium. Mise en évidence de deux variétés allotropiques.

Le composé $K_2U_2O_5OCl_2$ se prépare par deux voies différentes qui conduisent à deux variétés allotropiques α et β, comme le prouve la diffraction X (tableau IV). La transformation d'une variété dans l'autre n'a pu être réalisée.

a. Synthèse $UO_3 + KCl$.

Cette méthode conduit à $K_2U_2O_5OCl_2$, variété α. On chauffe, à 500°C pendant 30 h, sous une pression d'oxygène de 15 atm, un mélange de composition $UO_3/KCl = 1$. Le composé obtenu est jaune orangé; son spectre X caractéristique ne contient aucune raie de KCl et il n'y a pas dégagement de chlore en cours de réaction.

A priori, le composé obtenu pourrait s'écrire le plus simplement : UO_3, KCl ou KUO_3Cl. Cependant, l'action du gaz HCl conduit, entre 60 et 250°C, à la substitution d'un atome d'oxygène sur six, par deux atomes de chlore : on obtient l'halogénure complexe $K_2U_2O_5Cl_4$, ce qui impose au composé de départ une formule « diuranyle » $K_2U_2O_5OCl_2$.

Le thermogramme (*fig.* 10) montre les deux substitutions successives :

$$K_2U_2O_5OCl_2 \xrightarrow[60°C]{HCl} K_2U_2O_5Cl_4 \xrightarrow[270°C]{HCl} K_2(UO_2)_2Cl_6.$$

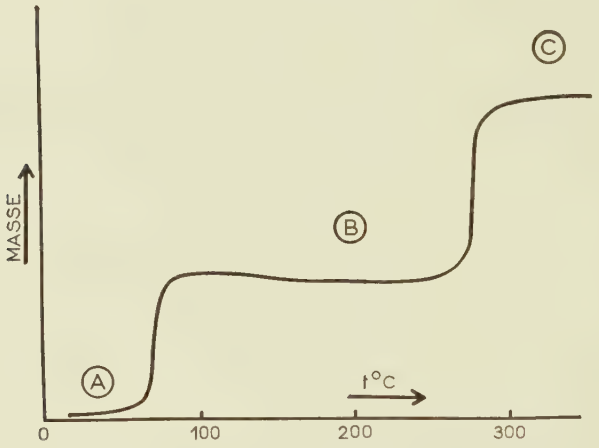


Fig. 10. — Courbe d'analyse thermogravimétrique de la réaction $HCl + K_2U_2O_5OCl_2$; $v = 60°/h$.
A. $K_2U_2O_5OCl_2$; B. $K_2U_2O_5Cl_4$; C. $K_2(UO_2)_2Cl_6$.

b. Action de l'oxygène sur $K_2U_2O_5Cl_2Br_2$.

L'oxygène réagit sur le complexe halogéné mixte, dès 350°C, avec substitution totale des deux atomes de brome par un atome d'oxygène. La réaction s'écrit :

$$K_2U_2O_5Cl_2Br_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow K_2U_2O_5OCl_2 + Br_2.$$

Le composé $K_2U_2O_5OCl_2$ obtenu est très pur. Il cristallise dans la variété β.

c. Comparaison des deux variétés allotropiques.

Elles présentent des spectres X différents. Le passage $\alpha \rightarrow \beta$ ou réciproquement, par traitement thermique sous oxygène, n'a pas été possible.

Les deux variétés présentent par contre une bande d'absorption infrarouge intense, à 850 cm^{-1}. Elles conduisent toutes deux également,

par réaction avec l'oxygène à plus haute température, à un phénomène de condensation de l'ion complexe et formation de tétrauranate :

$$2\,K_2U_2O_5OCl_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow K_2U_4O_{13} + 2\,KCl + Cl_2.$$

La réaction qui commence lentement vers 500°C avec dégagement de chlore, est totale à 800°C.

2° Le dibromo-diuranate. Mise en évidence de deux variétés allotropiques.

Le composé $K_2U_2O_5OBr_2$ n'a pu être préparé par la synthèse $UO_3 + KBr$, par suite de départ de brome : la forme α n'a donc pu être mise en évidence. Par contre, la forme β est préparée par une méthode analogue à celle du dichloro-diuranate. Enfin, une forme γ spécifique du dibromo-diuranate a été obtenue par une méthode originale. Les spectres X de ces variétés sont donnés dans le tableau V.

Tableau V.

$K_2(U_2O_5O)Br_2$ (β)

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
6,36.....	TF	2,26.....	f+	1,76.....	f
3,70.....	f	2,05.....	f+	1,69.....	f
3,40.....	f+	1,95.....	f	1,52.....	f
3,00.....	TF	1,77.....	f	1,31.....	–
2,38.....	f+				

$K_2(U_2O_5Br_2)O$ (γ).

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
6,67.....	F+	3,10.....	f	2,32.....	F
5,53.....	f–	3,02.....	f	1,99.....	F+
4,66.....	F	2,75.....	F	1,71.....	F
3,30.....	F–				

a. Action de l'oxygène sur $K_2U_2O_5Br_4$.

Le diuranyle tétrabromure $K_2U_2O_5Br_4$ réagit avec l'oxygène, dès 250°C, avec un léger départ de brome; la réaction est plus rapide et totale à 300°C;

$$K_2U_2O_5Br_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow K_2U_2O_5OBr_2 + Br_2.$$

On obtient ce composé dans la variété β; il est très pur, de couleur jaune orangé, et présente le même spectre X que $K_2U_2O_5OCl_2$ (β), du reste obtenu par une réaction analogue, ainsi qu'une bande d'absorption infrarouge à 850 cm^{-1}.

Ce dibromo-diuranate de potassium n'est pas stable sous oxygène puisque, dès 370°C, on assiste à un léger départ de brome; cette substitution est totale à 500°C et conduit au diuranate :

$$K_2U_2O_5OBr_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow K_2U_2O_7 + Br_2.$$

b. Action du gaz HBr *sur le diuranate de potassium.*

Le gaz HBr réagit de façon différente sur $K_2U_2O_7$ (chap. II, § 1, 3°) s'il est préparé par voie humide (v. h.) ou par voie sèche (v. s.). Dans ce dernier cas, la réaction ne débute qu'à 250°C et un seul atome d'oxygène est remplacé par deux atomes de brome :

$$K_2U_2O_7(\text{v.s.}) + 2HBr \rightarrow K_2U_2O_5OBr_2 + H_2O.$$

On obtient ainsi le composé $K_2U_2O_5OBr_2$ dans la variété γ; très hygroscopique, de couleur jaune, il présente un spectre X original et une bande d'absorption infrarouge à 920 cm^{-1}.

c. Transformation $\gamma \rightarrow \beta$.

La transition de phase $\gamma \rightarrow \beta$, pour le composé $K_2U_2O_5OBr_2$, se fait rapidement à 350°C, sous 1 atm d'oxygène; cependant, on n'obtient une phase bien cristallisée qu'au bout de 24 h.

Le composé passe, sans perte de poids, de la couleur jaune à la couleur orangé; la bande infrarouge est décalée de 920 à 850 cm^{-1}. Le spectre X se modifie également et présente toutes les raies de la phase β.

3° Remarques sur les dihalogéno-uranates et dihalogéno-diuranates.

a. Dichloro-uranate et dichloro-diuranate.

Les composés $K_2UO_3Cl_2$ et $K_2U_2O_5OCl_2$ — qui peut encore s'écrire $K_2(UO_3)_2Cl_2$ — préparés par la synthèse $UO_3 + KCl$, présentent le même spectre X et cristallisent tous les deux dans la variété α. L'action du gaz HCl sur ces deux composés conduit respectivement à $K_2UO_2Cl_4$ et à $K_2U_2O_5Cl_4$, par substitution d'un seul atome d'oxygène par deux atomes de chlore; ceci montre que $K_2UO_3Cl_2$ est un composé de l'uranyle et $K_2(UO_3)_2Cl_2$ du diuranyle.

Le composé $K_2(UO_3)_2Cl_2$ apparaît comme une solution de 1 UO_3 dans $K_2UO_3Cl_2$. Nous avons en effet observé qu'il existait une solution solide entre les valeurs des rapports $KCl/UO_3 = 1$ et $KCl/UO_3 = 2$; les mesures des intensités relatives des raies de diffraction, au compteur proportionnel, montrent que les raies de KCl n'apparaissent que pour $KCl/UO_3 > 2$. On passe donc progressivement du complexe « uranyle » $K_2UO_3Cl_2$ au complexe « diuranyle » $K_2(UO_3)_2Cl_2$ par un

phénomène de condensation d'ions à l'état solide. Rappelons que les solutions d'ions uranyle dissolvent de l'oxyde UO_3 selon

$$UO_3 + UO_2^{2+} \rightarrow U_2O_5^{2+}.$$

Il existe aussi une grande analogie avec le système UO_3-K_2O où l'on connaît une solution solide depuis $UO_3/K_2O = 3$ jusqu'à $UO_3/K_2O = 6$. On constate donc qu'on peut dissoudre 3 UO_3 dans le triuranate de potassium (K_2O, $3UO_3$) et ceci sans changement de spectre X.

b. Dibromo-uranate et dibromo-diuranate.

Les composés $K_2UO_3Br_2$ et $K_2U_2O_5OBr_2$ n'ont pu être obtenus par la synthèse : $UO_3 + KBr$, aussi ne connaît-on pas la variété α. Par contre, on prépare la variété β par action de l'oxygène sur les complexes $K_2UO_2Br_4$ et $K_2U_2O_5Br_4$. Le complexe de l'ion diuranyle $K_2U_2O_5OBr_2$ — ou $K_2(UO_3)_2Br_2$ — ayant le même spectre X que $K_2UO_3Br_2$, apparaît aussi comme une solution solide de UO_3 dans $K_2UO_3Br_2$.

Notons que les variétés γ, spécifiques du dibromo-uranate et du dibromo-diuranate, proviennent de la réactivité particulière du gaz HBr sur les uranates de voie sèche.

L'étude infrarouge des variétés β et γ montre que la première est caractérisée par une bande d'absorption à 850 cm^{-1}, domaine d'absorption du monouranate et du diuranate de potassium qui contiennent les ions UO_2^{2+} ou $U_2O_5^{2+}$ complexés par des atomes d'oxygène. Par analogie, nous formulons les deux complexes, variété β : $K_2(UO_2O)Br_2$ et $K_2(U_2O_5O)Br_2$.

Le dibromouranate et le dibromodiuranate, variété γ, présentent la même bande infrarouge à 920 cm^{-1}, caractéristique des ions UO_2^{2+} ou $U_2O_5^{2+}$ complexés par des halogènes. Nous écrivons donc leurs formules : $K_2(UO_2Br_2)O$ et $K_2(U_2O_5Br_2)O$.

3. Le diuranate de potassium $K_2U_2O_7$.

C'est l'uranate de potassium le plus stable, facile à préparer par voie sèche; c'est toujours d'ailleurs une phase intermédiaire dans la préparation, par voie sèche, des autres uranates. C'est de plus le seul uranate qu'on puisse isoler quantitativement par voie humide [29]. Son mode de préparation a une grande influence sur sa réactivité.

1° Préparation par voie sèche.

Nous le préparons par réaction entre l'oxyde d'uranium U_3O_8 et le carbonate de potassium, pris dans le rapport stœchiométrique, préalablement broyés, puis chauffés à l'air à 800°C :

$$2\,U_3O_8 + 3\,K_2CO_3 \xrightarrow{O_2} 3\,CO_2 + 3\,K_2U_2O_7.$$

2° Préparation par précipitation.

On neutralise une solution concentrée de nitrate d'uranyle par une solution 10 N de potasse, le pH de fin de précipitation étant voisin de 11. Le précpité est filtré sous vide sur Büchner, abondamment lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve et broyé, puis traité à 400°C sous vide. L'uranate obtenu est très pulvérulent; son analyse révèle un produit très pur.

III. — TRIURANYLE TÉTRAHALOGÉNURE, DIHALOGÉNO-TRIURANATE ET TRIURANATE DE POTASSIUM.

La condensation des ions UO_2^{2+}, en solution aqueuse, peut aller jusqu'au stade triuranyle $U_3O_8^{2+}$. Aucun complexe de cet ion, dans l'état solide, n'avait été isolé. L'impossibilité de préparer un triuranate de potassium, suffisamment réactif à basse température, ne nous a pas permis d'isoler tous les composés de formules $K_2U_3O_8X_4$ et $K_2U_3O_8OX_2$ mais seulement les deux complexes $K_2U_3O_8Cl_4$ et $K_2U_3O_8OBr_2$.

1. Le triuranyle tétrachlorure de potassium.

1° Préparation et propriétés.

Le complexe $K_2U_3O_8Cl_4$ est préparé par action du gaz HCl sur le triuranate de potassium $K_2U_3O_{10}$. La réaction débute vers 210°C; elle est totale à 250°C après broyage des solides en cours d'opération.

$$K_2U_3O_{10} + 4\,HCl \rightarrow K_2U_3O_8Cl_4 + 2\,H_2O.$$

La température de 300°C ne doit pas être dépassée afin d'éviter une nouvelle substitution.

Résultats analytiques (moyenne sur trois expériences) :

— variation de poids en cours de réaction : dp_{th}, 11,5 %; dp_{tr}, 11,2 %;
— dosage du sel : Cl/U = 1,32 (th. 1,33).

Le sel obtenu est très peu soluble dans l'eau; l'ion $U_3O_8^{2+}$ n'existe en effet, en solution, qu'en équilibre avec des ions UO_2^{2+} et $U_2O_7^{2-}$ et en très faible proportion.

Chauffé sous courant d'azote R, il se décompose dès 400°C et un traitement à 800°C conduit à la formation d'oxyde U_3O_8, de chlorure de potassium et de chlore.

2° Hydrate défini.

L'halogénure $K_2U_3O_8Cl_4$, de couleur rouge orangé, s'hydrate lentement à l'air; on obtient l'hydrate défini $K_2U_3O_8Cl_4$, $6H_2O$, de couleur jaune

paille, caractérisé par ses spectres X (tableau VI) et infrarouge (*fig.* 17). Aux trois complexes anhydres homologues $K_2UO_2Cl_4$, $K_2U_2O_5Cl_4$ et $K_2U_3O_8Cl_4$, correspondent les hydrates définis de formules $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$, $K_2U_2O_5Cl_4$, $4H_2O$ et $K_2U_3O_8Cl_4$, $6H_2O$; il existe donc un même rapport entre le degré d'hydratation et le degré de condensation de l'ion, deux molécules d'eau se fixant par uranyle.

2. Le dibromo-triuranate de potassium.

Le composé $K_2U_3O_8OBr_2$ est préparé par l'action du gaz HBr sur le triuranate de potassium. La seule méthode de préparation de K_2UO_{10} est une méthode de voie sèche, aussi est-il peu réactif surtout vis-à-vis du gaz HBr; un seul atome d'oxygène est remplacé par deux atomes de brome comme dans le cas des monouranate et diuranate de voie sèche. La réaction commence vers 200°C :

$$K_2U_3O_{10} + 2HBr \rightarrow K_2U_3O_8OBr_2 + H_2O.$$

Une nouvelle substitution n'est pas possible car, au-dessus de 250°C, il y a début de réduction avec formation d'eau et de brome.

Le sel $K_2U_3O_8OBr_2$ est brun rouge, hygroscopique, insoluble dans l'eau mais hydrolysé. Son spectre X (tableau VI) est pratiquement identique à celui du triuranate de départ. Son spectre infrarouge présente une bande d'absorption à 920 cm^{-1} qui caractérise les phases γ : $K_2(UO_2Br_2)O$ et $K_2(U_2O_5Br_2)O$. Sa formule est donc $K_2(U_3O_8Br_2)O$

3. Le triuranate de potassium.

Pour cette synthèse, nous partons du diuranate de voie humide et d'oxyde UO_3. Le mélange stœchiométrique est chauffé au four à moufle à 800°C :

$$K_2U_2O_7 + UO_3 \rightarrow K_2U_3O_{10}.$$

On obtient facilement le triuranate caractérisé par son spectre de diffraction X.

Tableau VI.

$K_2U_2O_5Cl_4$ $4H_2O$.

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
7,13.....	F	3,75.....	F−	2,64.....	f
6,36.....	f	3,38.....	f	2,43.....	f
5,74.....	F	3,08.....	f	2,30.....	f
5,1.....	F				
4,21.....	f−	2,83.....	F	2,18.....	f

Tableau VI (*suite et fin*).

$K_2(UO_2)_2Cl_6$.

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
5,6.....	F−	2,89.....	f+	2,30.....	f+
4,07.....	F−	2,64.....	f	2,14.....	f
3,58.....	f+	2,43.....	f	1,83.....	f
3,04.....	f+				

$K_2U_3O_8Cl_4$.

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
3,38.....	F	1,94.....	f	1,69.....	f
3,09.....	F	1,88.....	F	1,62.....	f
2,39.....	f				

$K_2U_3O_8Cl_4$, $6H_2O$.

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
7,07.....	f	5,30.....	f−	3,42.....	f−
6,32.....	f	4,32.....	F	3,00.....	f+
5,36.....	f	3,74.....	F		

$K_2(U_3O_8Br_2)O$.

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
3,42.....	F	2,42.....	f	1,66.....	f
3,07.....	F+	1,98.....	F	1,54.....	f+
2,79.....	f−	1,90.....	F	1,50.....	f−
2,61.....	f−	1,71.....	F−		

IV. — ÉTUDE DE QUELQUES SELS COMPLEXES DU SYSTÈME UO_2Cl_2/KCl.

L'attaque du gaz HCl sur les monouranate, diuranate et triuranate de potassium conduit, dans un premier stade, comme nous l'avons montré, aux complexes tétrachlorés des ions uranyle, diuranyle et triuranyle. Dans un deuxième stade, à température plus élevée, ces complexes subissent eux-mêmes une nouvelle substitution qui porte uniquement sur les atomes d'oxygène faisant pont entre les groupements uranyle. On obtient, dans tous les cas, des sels complexes du système UO_2Cl_2/KCl.

1. Préparations.

1° Rappelons que le sel $K_2UO_2Cl_4$ se prépare par la réaction

$$K_2UO_4 + 4HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + 2H_2O.$$

Il ne subit aucune attaque chlorhydrique ultérieure, ce qui montre la stabilité des ions UO_2^{2+}.

2° Le gaz HCl réagit à 350°C avec $K_2U_2O_5Cl_4$ pour conduire à un produit jaune, hygroscopique et très soluble dans l'eau. La réaction s'écrit :

$$K_2U_2O_5Cl_4 + 2HCl \rightarrow K_2(UO_2)_2Cl_6 + H_2O.$$

Résultats analytiques (moyenne sur trois expériences) :

— variation de poids en cours de réaction : dp_{th}, 7,07 %; dp_{tr}, 6,62 %;
— dosage du sel : Cl/U = 3,001.

Le spectre X est donné dans le tableau VI.

3° L'halogénure $K_2U_3O_8Cl_4$ est attaqué par le gaz HCl, vers 320°C; le produit obtenu est jaune vif, également hygroscopique et très soluble dans l'eau. La réaction s'écrit :

$$K_2U_3O_8Cl_4 + 4HCl \rightarrow K_2(UO_2)_3Cl_8 + 2H_2O.$$

Résultats analytiques (moyenne sur trois expériences) :

— variation de poids en cours de réaction : dp_{th}, 10,3 %; dp_{tr}, 10,1 %;
— dosage du sel : Cl/U = 2,64 (th. 2,66).

4° Nous avons effectué la même réaction avec le tétrauranate $K_2U_4O_{13}$. Sans intermédiaire, dès 300°C, le composé de départ, de couleur rouge, donne un sel complexe d'uranyle et de potassium, jaune, soluble et hygroscopique, de formule $K_2(UO_2)_4Cl_{10}$.

2. Stabilité.

1° $K_2UO_2Cl_4$.

Sous courant d'azote R, ce sel fond vers 280°C; à 900°C, il se volatilise partiellement sans qu'à aucun moment on observe de décomposition; le produit qui a distillé est finement cristallisé en aiguilles jaunes.

2° $K_2(UO_2)_2Cl_6$.

Sous azote R, ce sel fond vers 350°C; au-dessus de 450°C, le liquide subit un début de décomposition avec départ de chlore. Un traitement à 900°C le décompose totalement et l'on observe, outre le départ de chlore, la formation d'un sublimat jaune — $K_2UO_2Cl_4$ — et d'un résidu noir — oxyde UO_2 — comme le prouvent les spectres X.

La décomposition s'effectue donc suivant les réactions

$$K_2(UO_2)_2Cl_6 \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + UO_2Cl_2,$$
$$UO_2Cl_2 \rightarrow UO_2 + Cl_2.$$

Une partie du chlorure d'uranyle échappe à la décomposition et vient se condenser sur les parois froides du tube à réaction.

3° $K_2(UO_2)_3Cl_8$.

La fusion a lieu vers 540°C. Par traitement à 900°C, les produits finaux de la décomposition sont encore : $K_2UO_2Cl_4$, UO_2Cl_2, UO_2 et Cl_2.

4° $K_2(UO_2)_4Cl_{10}$.

La fusion a lieu à 560°C. A 900°C, la décomposition est analogue aux précédentes.

3. Comparaison.

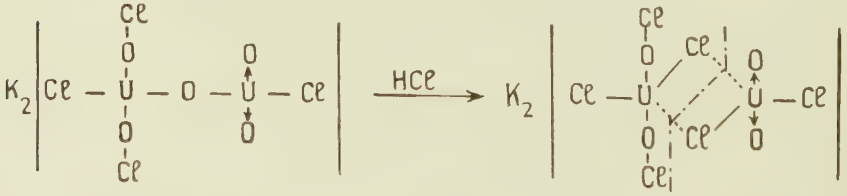
Les quatre sels complexes font partie du système UO_2Cl_2/KCl et peuvent s'écrire : UO_2Cl_2, 2KCl, $2UO_2Cl_2$, 2KCl, $3UO_2Cl_2$, 2KCl et $4UO_2Cl_2$, 2KCl.

Les trois derniers ont le même spectre X, très différent toutefois de celui de UO_2Cl_2, 2KCl.

Dans ce système, seuls $2UO_2Cl_2$, 2KCl et UO_2Cl_2, 2KCl ont des spectres originaux et seraient des composés définis. Seule, l'étude complète du diagramme permettrait de conclure à la nature de ces quatre phases.

La réactivité discontinue du gaz HCl sur les uranates montre donc que, dans la deuxième phase de l'attaque chlorhydrique, ce sont les atomes d'oxygène, servant de pont entre les groupements uranyle, qui sont substitués, avec destruction des groupements $U_2O_5^{2+}$ et $U_3O_8^{2+}$. Nous pensons que ces ponts oxygène sont remplacés par des ponts chlore suivant des liaisons de résonance, ce qui confère aux ions UO_2^{2+} une forte polarité, en rapport avec la très grande hygroscopicité de ces complexes.

Par exemple, le passage de $K_2U_2O_5Cl_4$ à $K_2(UO_2)_2Cl_6$ se ferait suivant le schéma



Ce schéma est en accord avec les résultats de l'étude infrarouge; il n'y a pratiquement pas de modification du spectre quand on passe d'un composé à l'autre; ceci peut s'expliquer par le fait que les modifications de liaison s'effectuent dans le plan équatorial des ions UO_2^{2+} et n'en modifient pas la structure.

Par chauffage, les liaisons réunissant les deux atomes d'uranium sont détruites suivant le schéma; il y a formation de UO_2Cl_2 et de $K_2UO_2Cl_4$.

V. — SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Les études d'absorption infrarouge relatives à l'ion UO_2^{2+} ont eu surtout pour but d'en déterminer les fréquences de vibration. Les mesures portaient soit sur des sels d'uranyle — acétates, nitrates, sulfates, etc. ([30] à [37]) — soit sur des uranyle complexes [9], en particulier $Cs_2UO_2Cl_4$. L'ion uranyle est en général assimilé par les différents auteurs à un vibrateur linéaire, de type AX_2. Rappelons que celui-ci présente trois vibrations fondamentales :

— une vibration asymétrique ν_a : $\leftarrow O \ldots \vec{U} \ldots \leftarrow O$;

— une vibration symétrique ν_s : $O \rightarrow \ldots U \ldots \leftarrow O$;

— une vibration de déformation ν_d : $\underset{\downarrow}{O} \ldots \overset{\uparrow}{U} \ldots \underset{\downarrow}{O}$.

Le domaine de chacune de ces vibrations pour l'ion UO_2^{2+} serait, selon Conn et Wu [38], Lecomte et Freymann [39] : ν_a, de 920 à 960 cm^{-1}; ν_s, de 860 à 890 cm^{-1}; ν_d, 210 cm^{-1}.

La vibration ν_a est active dans l'infrarouge; la vibration ν_s, inactive dans l'infrarouge si l'ion est linéaire, est parfois observée, ce qui laisse supposer une structure légèrement angulaire. Jones [9] attribue une bande d'absorption située à 1750 cm^{-1} à la fréquence de combinaison $\nu_a + \nu_s$. Enfin, Conn et Wu ont observé nettement la vibration ν_s, sur les solutions, par effet Raman.

Si l'on admet que les vibrations sont harmoniques et que f est la constante de force élastique dans la direction de la liaison U—O (m_0 et m_U étant les masses atomiques respectives de l'oxygène et de l'uranium) les fréquences se formulent :

$$\nu = \sqrt{\frac{f}{m_0}},$$

$$\nu_a = \sqrt{\frac{f}{m_0}\left(1 + \frac{2m_0}{m_U}\right)} = \nu_s \sqrt{1 + 2\frac{m_0}{m_U}}.$$

Il existe donc entre ν_a et ν_s la relation $\frac{\nu_a}{\nu_s} = 1{,}07$.

A la vibration ν_a correspond une bande d'absorption de forte intensité; ν_s, peu intense, n'est observée que dans les spectres très contrastés.

1. Réalisation des spectres.

Les mesures ont été effectuées sur un spectrographe infrarouge Perkin-Elmer n° 220 équipé d'un prisme en NaCl.

Les produits ont été examinés en phase solide, suivant deux techniques d'échantillonnage.

1° Pastillage dans KBr.

Quelques milligrammes de produit sont broyés avec du KBr bien sec, puis le mélange est pastillé sous vide sous 250 kg/cm², jusqu'à fluage du bromure de potassium. Nous avons abandonné cette méthode après avoir observé des combinaisons entre le support et l'échantillon : en particulier, le chlorure d'uranyle hydraté réagit à froid avec KBr, sous l'effet de la pression, pour conduire à un sel complexe (chap. I. § 1, 3°, *c*).

Nous croyons donc utile d'attirer l'attention, après d'autres auteurs ([40] à [47]), sur les inconvénients que peut parfois présenter la technique du pastillage dans KBr.

2° Technique Nujol.

Le composé très finement broyé est mis en suspension dans une huile de paraffine pure — dite Nujol — et placé entre deux lames de KBr. Cette technique a l'avantage de permettre l'étude de produits très hygroscopiques, ce qui est le cas pour presque tous nos composés. L'hydratation, même faible, peut parfois modifier de façon considérable l'allure des spectres; elle est caractérisée par l'apparition de la bande H_2O à 6,29 μ. Nous avons dû reprendre de nombreuses fois l'échantillonnage de certains produits anhydres, très hygroscopiques, jusqu'à disparition totale de cette bande H_2O.

2. Examen des spectres.

1° Composés contenant le groupement UO_2^{2+}.

a. Cas des sels simples.

α. Les spectres de UO_2Cl_2 et de UO_2Br_2 anhydres (*fig.* 11) sont caractérisés par trois fortes bandes :

UO_2Cl_2 : 945, 825 et 775 cm^{-1} [14];
UO_2Br_2 : 945, 805 et 755 cm^{-1}.

Deux interprétations sont possibles :

— la maille fondamentale contient plusieurs sortes d'ions UO_2^{2+}, de structures différentes. Les bandes observées correspondent aux vibrations asymétriques de trois vibrateurs différents. Baenziger et Rundle [48] ont étudié la structure de UO_2Cl_2 anhydre et ont trouvé une maille orthorhombique, avec quatre moles par maille-unité;

— dans le réseau, il n'y a qu'un seul type d'ions UO_2^{2+} mais de structure angulaire ce qui rend active dans l'infrarouge la vibration symé-

trique. La première bande à 945 cm^{-1} est attribuée à ν_a, les deux autres résultant d'un éclatement de la bande ν_s sous l'influence du champ cristallin. Dans le cas du chlorure et du bromure d'uranyle, on observe du reste un même dédoublement de 50 cm^{-1} de cette bande.

β. Les spectres des chlorure et bromure monohydratés (*fig.* 11) sont beaucoup plus simples : ils comprennent une bande forte attribuée à ν_a

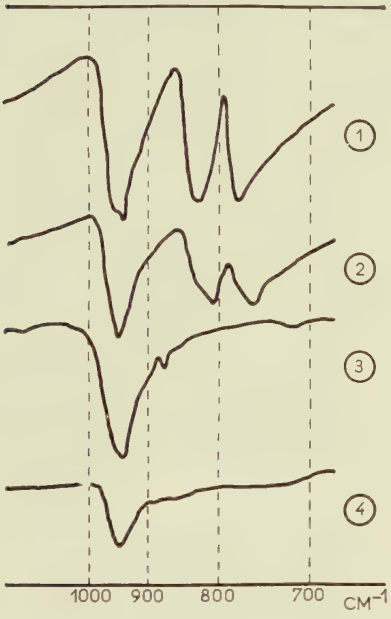


Fig. 11.

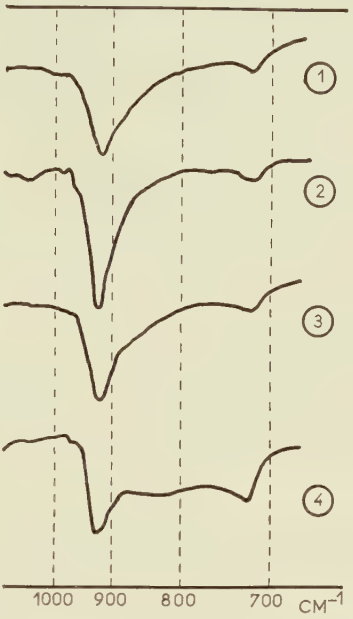


Fig. 12.

Fig. 11. — Spectres infrarouges de :
1. UO_2Cl_2; 2. UO_2Br_2; 3. UO_2Cl_2, H_2O; 4. UO_2Br_2, H_2O.

Fig. 12. — Spectres infrarouges de :
1. $K_2UO_2Cl_4$; 2. $K_2UO_2Br_4$; 3. $K_2UO_2Cl_2Br_2$; 4. $K_2UO_2Br_2O$.

et une bande faible attribuée à ν_s; dans les deux cas, le rapport $r = \frac{\nu_a}{\nu_s}$ est très voisin de la valeur théorique 1,07.

	ν_a	ν_s	r	
UO_2Cl_2, H_2O.....	943	875	1,077	[37]
UO_2Br_2, H_2O.....	946	890	1,064	

b. Cas des sels complexes.

α. Complexes du type $K_2UO_2X_4$ (*fig.* 12), $K_2UO_2X_4$, $2H_2O$ (*fig.* 13) *et* $K_2(UO_2Br_2)O$ (*fig.* 12). — Les sels anhydres sont caractérisés par une bande attribuée à ν_a et située à 916 ou 921 cm^{-1}, les sels hydratés par

une bande ν_a à 903 cm^{-1}. La baisse de fréquence due à l'hydratation est donc de l'ordre de 15 cm^{-1}. La complexation des ions UO_2^{2+} par les ions halogénés produit le même phénomène : ν_a passe de 945 à 920 cm^{-1}.

3. Complexes du type $K_2(UO_2O)X_2$ *et* $K_2UO_2O_2$ (*fig.* 14). — La bande caractéristique intense attribuée à ν_a se situe à 830 cm^{-1} pour les uranates et à 850 cm^{-1} pour les halogéno-uranates. Nous pensons que, dans ce cas, les halogènes se situent dans le plan équatorial de l'uranyle et ne modifient pas sensiblement ses vibrations. Pour ces trois composés, l'agent complexant est donc l'oxygène et les complexes $K_2(UO_2O)X_2$ se rapprochent plus des uranates que des sels d'uranyle.

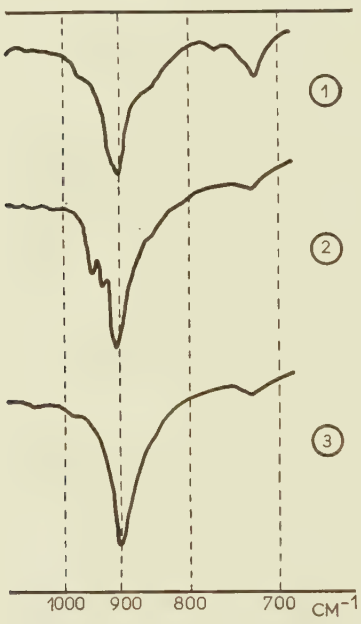


Fig. 13.

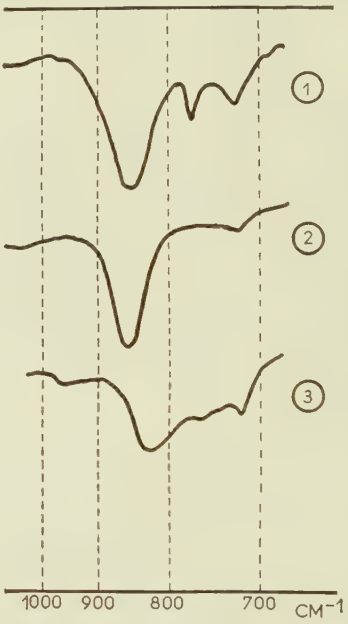


Fig. 14.

Fig. 13. — Spectres infrarouges de :
1. $K_2UO_2Cl_4,2H_2O$; 2. $K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$; 3. $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$.

Fig. 14. — Spectres infrarouges de :
1. $K_2UO_2OCl_2$; 2. $K_2UOO_2Br_2$; 3. K_2UO_4.

2° Composés contenant le groupement $U_2O_5^{2+}$.

a. Complexe du type $K_2U_2O_5X_4$ (*fig.* 15).

La structure perturbée de ces spectres provient de l'existence, dans $K_2U_2O_5X_4$, de deux types d'ions uranyle, à fréquences de vibrations voisines, différemment complexés par des halogènes et réunis par un

pont oxygène. Les interactions entre ces deux types d'ions expliquent les perturbations observées, qui seraient une caractéristique des complexes halogénés de l'ion $U_2O_5^{2+}$.

Nous rapprochons de ces complexes le composé $K_2(U_2O_5Br_2)O$, variété γ, qui présente également un spectre perturbé.

b. Composés du type $K_2U_2O_5OX_2$ *et* $K_2U_2O_5O_2$ (*fig.* 16).

On observe une bande intense située à 850 cm^{-1} pour les composés $K_2U_2O_5OX_2$ et à 828 cm^{-1} pour le diuranate. La simplicité de ces

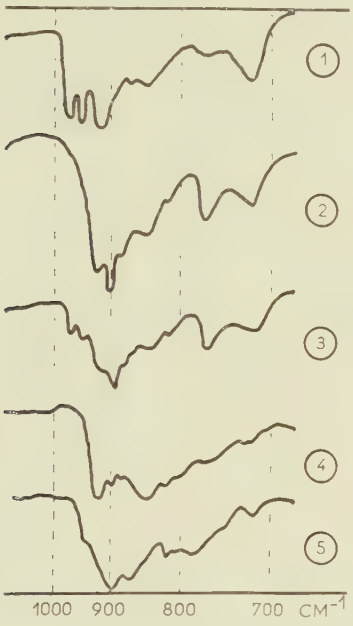


Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 15. — Spectres infrarouges de :
1. $K_2U_2O_5Cl_2$; 2. $K_2U_2O_5Br_2$; 3. $K_2U_2O_5ClBr$;
4. $K_2U_2O_5Br_2O$; 5. $K_2U_2O_5Cl_2$, $\frac{1}{2}H_2O$.

Fig. 16. — Spectres infrarouges de :
1. $K_2(U_2O_5O)Cl_2$; 2. $K_2(U_2O_5O)Br_2$; 3. $K_2U_2O_7$.

spectres, si on les compare aux précédents, montre que les ions uranyle, qui forment l'ion diuranyle U_2O_5, ont les mêmes fréquences de vibration; il en résulte que les halogènes doivent se trouver dans le plan équatorial des ions $U_2O_5^{2+}$.

Les fréquences de 850 et 828 cm^{-1} sont attribuées à ν_a dont la valeur anormalement basse est caractéristique de la complexation du diuranyle par l'oxygène.

3° Composés contenant le groupement $U_3O_8^{2-}$.

Les spectres des complexes de l'ion $U_3O_8^{2+}$ (*fig.* 17) présentent une grande analogie avec ceux des ions $U_2O_5^{2+}$. On en conclut que les perturbations des spectres sont liées à l'existence d'ions $U_2O_5^{2+}$ complexés; l'ion triuranyle serait constitué par trois ions UO_2^{2+} réunis par deux ponts oxygène.

Le spectre du triuranate est par contre très simple : il comporte une bande à 850 cm^{-1}.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 17. — Spectres infrarouges de :
1. $K_2U_3O_8Cl_2$; 2. $K_2U_3O_8Cl_2, 6H_2O$; 3. $K_2U_3O_8OBr_2$;
4. $K_2U_3O_{10}$; 5. $K_2U_4O_{13}$.

Fig. 18. — Spectres infrarouges de :
1. $K_2(UO_2)_2Cl_6$; 2. $K_2(UO_2)_3Cl_8$; 3. $K_2(UO_2)_4Cl_{10}$.

4° Composés du système UO_2Cl_2/KCl.

Leurs formules les classent comme sels doubles d'uranyle et de potassium, mais leurs spectres infrarouge (*fig.* 18) les rapprochent des complexes du diuranyle et du triuranyle : la jonction entre deux ou trois ions uranyle serait assurée ici par des ponts chlore. Aussi, le sel $K_2(UO_2)_2Cl_6$ ne peut s'écrire KUO_2Cl mais contient plutôt le groupement $(U_2O_4Cl_2)^{2+}$, analogue du diuranyle $U_2O_5^{2+}$.

5° Remarques sur les spectres des uranates.

Dans les uranates, la baisse de fréquence de la vibration ν_a de l'ion uranyle (environ 10 %) est en bon accord avec les études cristallographiques des chercheurs russes sur les distances uranium-oxygène dans ces composés. Ippolitova [11] signale en effet que la distance U—O du groupement uranyle est d'environ 1,90 Å dans les uranates alors que dans les sels simples elle est de 1,70 Å.

CONCLUSION.

Au cours de ce travail, nous avons montré la filiation chimique existant à l'état solide, entre les uranates et les uranyle et polyuranyle-halogénures de potassium. L'étude des substitutions halogénées lors des réactions entre les gaz HCl ou HBr et les uranates, nous permet de conclure à la présence, dans ces composés, de groupements cationiques privilégiés UO_2^{2+}, $U_2O_5^{2+}$ et $U_3O_8^{2+}$. Ainsi, nous avons pu isoler de nouveaux complexes halogénés et oxyhalogénés de ces ions.

Notre Mémoire se divise en cinq parties : les trois premières sont relatives à la préparation et à l'étude des complexes des ions uranyle, diuranyle et triuranyle; la quatrième partie traite du système UO_2Cl_2/KCl enfin, la dernière partie donne les caractéristiques infrarouges des divers complexes isolés.

1. Nous avons, tout d'abord, précisé les méthodes de préparation des uranyle-tétrahalogénures de potassium et isolé le complexe halogéné mixte $K_2UO_2Cl_2Br_2$. Par action de l'oxygène, ces sels conduisent aux dihalogéno-uranates $K_2UO_2OCl_2$ et $K_2UO_2OBr_2$, ce dernier existant sous deux variétés β et γ. Cette série des complexes de l'uranyle comprend encore l'uranate K_2UO_4. Une étude comparée des dihalogéno-uranates de potassium et des halogénures d'uranyle monohydratés indique que ces derniers sont plutôt des « acides halogéno-uraniques » $H_2UO_2X_2$ (X = Cl ou Br).

2. La préparation des complexes halogénés et oxyhalogénés de l'ion diuranyle constitue la partie la plus importante de notre travail, puisque aucun sel complexe de cet ion n'avait encore été préparé. Deux groupes de complexes, homologues de ceux de l'uranyle, ont été isolés.

a. Les sels $K_2U_2O_5Cl_2$, $K_2U_2O_5Br_2$ et $K_2U_2O_5Cl_2Br_2$ sont hygroscopiques et solubles dans l'eau.

b. Les oxysels $K_2U_2O_5OCl_2$ et $K_2U_2O_5OBr_2$ sont hydrolysables : suivant les préparations, on obtient le premier sous les variétés allotropiques α ou β, le second sous les variétés β ou γ. Dans ce dernier cas, la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ a été réalisée. Nous démontrons chimiquement qu'une formulation KUO_3X assimilerait à tort ces oxysels à des complexes de l'uranyle.

Nous avons constaté qu'on peut dissoudre 1 UO_3 dans $K_2UO_3Cl_2$: ce phénomène correspond au passage du stade uranyle $K_2UO_2OCl_2$ au stade diuranyle $K_2U_2O_5OCl_2$.

Le diuranate $K_2U_2O_7$ est assimilable à un oxycomplexe de l'ion diuranyle et peut s'écrire $K_2U_2O_5O_2$.

3. Par suite de la faible réactivité du triuranate de voie sèche, il n'a été possible d'isoler que deux complexes de l'ion triuranyle : le triuranyle tétrachlorure $K_2U_3O_8Cl_4$ et le dibromotriuranate $K_2U_3O_8OBr_2$, variété γ. Cette variété présente beaucoup d'analogie avec les variétés γ du dibromouranate et du dibromodiuranate; en effet, l'action du gaz HBr sur les uranates de voie sèche se fait, dans les trois cas, avec substitution d'un seul atome d'oxygène par deux atomes de brome. On obtient des variétés γ très hygroscopiques, présentant une bande infrarouge à 920 cm^{-1}.

4. L'attaque chlorhydrique totale des uranates se fait avec substitution des atomes d'oxygène, sans toutefois détruire le groupement uranyle; on obtient dans tous les cas des composés du système UO_2Cl_2/KCl. Le tétrauranate, qui fait partie de la solution solide $K_2U_3O_{10}$-$K_2U_5O_{15}$, conduit sans intermédiaire au complexe $2UO_2Cl_2/KCl$; il ne semble donc pas contenir de polycation privilégié. Cependant, nous avons obtenu $K_2U_4O_{13}$, dans deux réactions de condensation et nous pensons qu'il apparaît, dans la solution solide comme un édifice stable.

5. L'étude infrarouge a permis de caractériser ces différents complexes par des bandes intenses attribuées à la fréquence asymétrique de l'ion UO_2^{2+} et situées à 916-920 cm^{-1} pour $K_2UO_2X_4$, 903 cm^{-1} pour $K_2UO_2X_4$, $2H_2O$, 850 cm^{-1} pour $K_2UO_2OX_2$ et 830 cm^{-1} pour K_2UO_4. Nous donnons pour comparaison les spectres des halogénures d'uranyle en soulignant, à leur sujet, les inconvénients du pastillage dans KBr.

L'attribution des bandes dans le cas des complexes du diuranyle n'a pas été possible, mais la complexité des spectres est caractéristique de l'interaction de deux vibrateurs UO_2^{2+} donc du groupement $U_2O_5^{2+}$. Nous faisons les mêmes remarques sur les complexes du triuranyle. La spectrographie infrarouge nous a permis, enfin, de différencier nettement les variétés allotropiques rencontrées dans l'étude des complexes oxybromés.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Hefley et Amis, *J. Phys. Chem.*, t. 64, 1960, p. 870.
[2] Davis et Monk, *Trans. Faraday Soc.*, t. 73, 1957, p. 442.
[3] J. Prigent et J. Padiou, *Bull. Soc. chim.*, t. 6, 1963, p. 1138.
[4] E. Peligot, *Ann.*, t. 43, 1842, p. 255-286.
[5] J. J. Berzelius, *Ann. Physik. Chem. Pogg.*, 1824, p. 359.
[6] E. Rimbach, *Ber.*, t. 37, 1904, p. 461-487.
[7] R. Sendtner, *Ann.*, t. 195, 1879, p. 325.

[8] J. Aloy, *Bull. Soc. Chim.*, t. 25, 1901, p. 153.
[9] L. H. Jones, *Spectrochim. Acta.*, t. 11, 1959, p. 409.
[10] G. H. Dieke et A. B. F. Duncan, *Spectroscopic properties of Uranium Compounds* (*N. N. E. S.*, Div. 3, n° 2, 1949, p. 65).
[11] E. A. Ippolitova, L. M. Kovba, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, t. 138, n° 3, 1961, p. 605.
[12] K. M. Efremova, E. A. Ippolitova, Yu P. Simanov et V. I. Spitsyn, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, t. 124, 1959, p. 1057.
[13] A. L. Porte, H. S. Gutowsky, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, t. 36, 1962, p. 1695 et 1700.
[14] J. Brelivet, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1963.
[15] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, t. XV, fasc. 1, 1960, p. 581.
[16] J. J. Katz et E. Rabinovitch, *The Chemistry of Uranium* (part 1) (*N. N. E. S.*, Div., 8, n° 5, 1951, p. 578).
[17] C. A. Kraus, Report A. (U. S. A. Atomic Energy Commission), n° 360, 1952, p. 9.
[18] J. Prigent et J. Lucas, *C. R. Acad. Sc.*, t. 251, 1960, p. 388.
[19] J. J. Katz et E. Rabinovitch, *The Chemistry of Uranium* (part 1) (*N. N. E. S.*, Div. 8, n° 5, 1951, p. 590).
[20] J. Prigent et J. Lucas, *C. R. Acad. Sc.*, t. 253, 1961, p. 474.
[21] J. Lucas et M. Gueguin, *Bull. Soc. chim.*, t. 8, n° 9, 1961, p. 1487.
[22] J. Prigent, *C. R. Acad. Sc.*, t. 238, 1954, p. 102.
[23] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, t. XV, fasc. 2, 1961, p. 441.
[24] Ditte, *C. R. Acad. Sc.*, t. 95, 1882, p. 988.
[25] G. J. Fowler, J. Grant, *J. Chem. Soc.*, t. 57, 1890, p. 275.
[26] J. Sutton, *J. Chem. Soc.*, Sup. n° 2, 1949, p. 275.
[27] J. Lucas, *C. R. Acad. Sc.*, t. 255, 1962, p. 313.
[28] G. Kaufman, *Thèse*, Strasbourg, n° 119 I. D., 1962.
[29] G. Tridot, *Thèse*, Paris, 1950.
[30] Sevchenko et Stepanov, *Zhur. Ekso. Teor. Fiz.*, S. S. S. R., t. 19, 1949, p. 1113.
[31] G. Tridot, *Thèse*, Paris, 1955.
[32] B. M. Gatehouse et A. E. Comyns, *J. Chem. Soc.*, 802, 1958, p. 3965.
[33] J. G. Allpress et A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, t. 12, 1959, p. 569.
[34] K. Narasimham, *Indian J. Physics.*, t. 34, n° 7, 1960, p. 321.
[35] Vdovenko, Sublolov, Smirnova, *Radiokimya*, t. 2, 1960, p. 296.
[36] G. Caldow, A. Van Cleave, R. Eager, *Can. J. Chem.*, t. 28, 1960, p. 772.
[37] J. Prigent et P. Caillet, *Bull. Soc. chim.*, t. 7, 1960, p. 1305.
[38] G. K. T. Conn et C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc.*, t. 34, 1938, p. 1483.
[39] J. Lecomte et R. Freymann, *Bull. Soc. chim.*, t. 8, 1941, p. 622.
[40] J. A. Ketelaar, J. Van der Elsken, *J. Chem. Phys.*, t. 28, 1958, p. 1005.
[41] J. A. Ketelaar, J. Van der Elsken, *Ibid.*, t. 30, 1959, p. 336.
[42] A. Strasheim et K. Buijs, *J. Chem. Phys.*, t. 34, 1961, p. 691.
[43] V. W. Meloche et G. E. Kalbus, *J. Inorg. et Nuclear Chem*, t. 6, 1958, p. 104.
[44] R. A. Buchanan et W. A. Bowen, *J. Chem. Phys.*, t. 34, 1961, p. 348.
[45] F. Vratny, *J. Chem. Phys.*, t. 10, 1959, p. 328.
[46] V. C. Farmer, *Spectrochim. Acta*, t. 8, 1957, p. 374.
[47] R. A. Duree et J. Szewczyk, *Spectrochim. Acta.*, t. 15, 1959, p. 593.
[48] N. C. Baenziger et R. E. Rundle, C. C. 1504 et C. C. 1778, 1944.

(Manuscrit reçu le 15 avril 1964.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectroscopie à l'état solide
des éléments de transition

Vu :

Le président de la Thèse,

J. PRIGENT

Vu :

Le Directeur de la Thèse,

J. PRIGENT

Vu et approuvé :

Rennes, le 9 avril 1964.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BOCLE

Vu et permis d'imprimer :

Rennes, le 14 avril 1964.

Le Recteur de l'Académie de Rennes,

H. LE MOAL

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^ie^

Quai des Grands-Augustins, 55.

166862-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, n° 1675.

Imprimé en France.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^ie^
Quai des Grands-Augustins, 55.
166862-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, n° 1675.

Imprimé en France.